

单甘酯对马铃薯淀粉物化特性的影响

张书光¹, 孟俊祥¹, 张艳², 常瑞红¹, 陈从贵^{1,*}

(1.合肥工业大学生物与食品工程学院, 安徽 合肥 230009; 2.洽洽食品股份有限公司, 安徽 合肥 230601)

摘要: 考察分子蒸馏单甘酯(MON)对马铃薯淀粉(PS)糊的流变特性、淀粉凝胶析水特性及其硬度的影响, 并借助差示扫描量热仪(DSC)和扫描电子显微镜(SEM)方法, 分析PS与PS-MON的热特性和凝胶微结构的变化。结果表明: 添加MON可显著提高PS的起始糊化温度、最大黏度值下的温度和糊化过程的焓值; 显著降低淀粉糊的最大黏度值和凝胶老化过程的析水率($P<0.05$); 并增强凝胶内部结构的致密性, 提高淀粉老化凝胶的硬度($P<0.05$)。

关键词: 分子蒸馏单甘酯; 马铃薯淀粉; 凝胶; 物化特性

Effect of Monoglycerides on Physico-chemical Properties of Potato Starch

ZHANG Shu-guang¹, MENG Jun-xiang¹, ZHANG Yan², CHANG Rui-hong¹, CHEN Cong-gui^{1,*}

(1. School of Biotechnology and Food Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China;

2. Qiaqia Foods Co. Ltd., Hefei 230601, China)

Abstract: The effect of monoglycerides (MON) on paste rheological properties and gel syneresis and hardness of potato starch (PS) was investigated. In addition, thermal properties and gel microstructure of PS alone or with added MON were analyzed by differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy (SEM). Addition of MON caused a significant increase in the onset gelatinization temperature, temperature for maximum viscosity and gelatinization enthalpy of PS, and a significant decrease in the maximum viscosity of starch paste and gel syneresis after retrogradation ($P<0.05$). Moreover, the gel structural compactness was significantly enhanced and as a result, the gel hardness after retrogradation was improved ($P<0.05$).

Key words: monoglycerides; potato starch; gel; physico-chemical properties

中图分类号: TS235

文献标志码: A

文章编号: 1002-6630(2013)01-0146-04

我国马铃薯淀粉(potato starch, PS)的生产量和加工量在所有植物淀粉中位居第二, 其淀粉特性影响着最终产品的品质。不同地区以及不同环境下生产的PS, 在成分与性质方面存在差异^[1]。利用食品添加剂可改善淀粉产品的感官等特性。分子蒸馏单甘酯(monoglycerides, MON)是一种食用安全的食品添加剂, 应用于面制品加工生产, 可改善产品的加工特性和产品品质, 如面包、饼干、挤压面食以及冷冻面食^[2]; 添加MON可显著改善马铃薯全粉的黏弹性、凝聚性等品质特性^[3]; MON添加于淀粉基食品(如粉丝、粉皮)中, 可有效调控淀粉的老化, 改善淀粉产品的胶凝特性^[4]。但MON对PS流变学、析水性等物化特性的影响及其机理, 未见文献报道。

本实验侧重考察MON对PS糊流变特性、淀粉凝胶析水特性与硬度的影响, 并借助差示扫描量热仪(DSC)和扫描电子显微镜(SEM), 分析MON对PS热特性及其凝胶微结构的影响, 为MON在PS中的应用提供理论依据。

1 材料与amp;方法

1.1 材料

PS(A级绿色产品) 甘肃暑界淀粉集团有限公司; MON 广州市佳力士食品有限公司。

1.2 仪器与amp;设备

TA-XT Plus质构仪 英国Stable Micro System公司; JY601电子分析天平 上海民桥精密科学仪器有限公司; HH-S恒温水浴锅 常州国华电器有限公司; SHZ-D(III)循环水式真空泵 巩义英峪子华仪器厂; C21S19电磁炉 浙江苏泊尔有限公司; BC/BD-241GS冰柜 青岛海尔集团公司; 黏度仪 德国Brabender公司; JSM 6490LV型扫描电子显微镜 日本Jeol公司; Q200差示扫描量热仪 美国TA公司。

1.3 方法

1.3.1 样品制备

收稿日期: 2012-05-06

作者简介: 张书光(1986—), 男, 硕士研究生, 研究方向为生物资源综合利用。E-mail: zhangshuguang5842@163.com

*通信作者: 陈从贵(1963—), 男, 教授, 硕士, 研究方向为畜禽食品加工及副产物综合利用。E-mail: ccg1629@163.com

混合样品粉制备:取一定量PS,按实验要求加入一定质量分数的MON,充分混合制备为混合样品(PS-MON)。

淀粉凝胶的制备:参考Lee等^[5]的方法,并加以改进。将4份淀粉与10倍的去离子水混合均匀,加热糊化;再迅速加入96份淀粉及一定量去离子水和添加剂,制成含水量65%的淀粉浆料;搅拌3min后,9.0MPa条件下真空脱气45s,然后倒入为长200mm×宽70mm的金属盒中,分布均匀;迅速置入蒸汽锅中蒸50s后,取出放于自来水中冷却至室温,得到淀粉凝胶(厚度2~3mm)。将此淀粉凝胶用保鲜膜覆盖,放入冰柜(4℃)中老化24h;取出后分切成长60mm×宽5mm的淀粉凝胶条以及长4mm×宽3mm淀粉凝胶块,置于50℃干燥箱内烘干3h。所得马铃薯淀粉凝胶(potato starch gel, PSG)供检测。

1.3.2 流变特性测定

使用布拉班德黏度仪测定淀粉的流变特性^[6-7]。取一定量混合样品,配制成含湿干淀粉质量分数4%的浆液,搅匀后进行检测。检测重复2次。

布拉班德黏度仪参数设置如下:从30℃加热到95℃,升温速率为1.5℃/min;在95℃保持15min;之后,以1.5℃/min的降温速率冷却到50℃,并恒温10min。

1.3.3 析水性检测

参考Wang等^[8]方法,并稍作改变。称取糊化、冷却后的淀粉凝胶2g,放入样品袋中,置于冰柜(4℃)中老化24h;每4h取出,擦干表面的水分,称质量。检测3~4个平行样。

1.3.4 硬度检测

参考Wang等^[8]方法。取6条淀粉凝胶,于200mL蒸馏水中煮沸10min,迅速取出放入自来水中冷却;取出待检测样品,擦干,使用HDP/VB探头测量硬度,其压缩距离为1mm,感应力为5g,压缩速率为0.5mm/s,测前速率为2mm/s,测后速率为2mm/s。

1.3.5 热特性检测

参考Viturawong等^[9]方法。取一定量PS和混合样品粉,分别配制成含水量为88%的浆液,在室温条件下水化1h;取10~15mg加入40μL铝盘中;以空铝盘为对照。扫描温度范围为25~98℃,升温速率为10℃/min。使用分析软件分析焓变和转变温度。

1.3.6 电子显微镜扫描观察

参考Puncha-Arnon等^[10]的方法。淀粉凝胶块经喷金后,在扫描电子显微镜20kV电子束下放大500倍拍照。

1.3.7 数据处理

采用Windows 7系统下Official Excel 2007进行数据处理,组间的显著性分析采用t检验,显著水平均为 $P < 0.05$ 。热特性数据结果采用软件Universal Analysis进行分析。

2 结果与分析

2.1 MON对PS流变性的影响

如表1所示,添加MON可提高PS-MON体系的起始糊化温度,而各添加水平之间没有差异($P > 0.05$);添加MON会降低PS-MON体系的最大黏度,提高最大黏度时的温度,增强了淀粉糊的冷稳定性和热稳定性,并随着MON添加量增大PS-MON体系的最大黏度依次降低($P < 0.05$);添加MON会减弱PS-MON体系的凝胶性和凝沉性,增强PS-MON体系淀粉糊的黏度热稳定性,各添加水平之间没有显著影响($P > 0.05$)。

Exarhopoulos等^[11]考察了加热条件下脂类对玉米淀粉流变特性的影响,发现硬脂酸会降低淀粉糊的最大黏度。Singh等^[12]研究硬脂酸对PS的流变特性影响,发现硬脂酸可提高混合体系的糊化温度;Kulwinder等^[13]也得到类似的结果。

PS-MON体系最大黏度时的温度远高于PS最大黏度时的温度,可见,添加的MON会增大PS糊化的难度。淀粉糊化膨胀时,水与MON形成配合物分散于淀粉中,同时MON与粒外的直链淀粉相互作用^[3],由此降低了混合体系的黏度,并增加了淀粉晶体破裂的难度,从而提高了最大黏度时的温度。另外在糊化时可能产生直链淀粉与硬脂酸的配合物,覆盖于淀粉颗粒表面,增大了淀粉颗粒破碎的难度,也会相应提高PS的起始糊化温度。

PS-MON体系内部结构复杂,同时配合物之间相互作用,导致在受热或降温过程中,降低了淀粉糊黏度变化,延缓了凝沉的发生。

2.2 MON对PS糊老化析水率的影响

由图1可知,在给定老化时间条件下,随着MON添加量(0~0.5%)增加,其析水率依次显著降低($P < 0.05$);但添加量大于0.5%时,各添加水平间的析水率变化不显著($P > 0.05$)。

表1 PS-MON糊流变数据表

Table 1 Rheological properties of PA alone or with added MON

MON添加量/%	起始糊化温度/℃	最大黏度/BU	最大黏度值时温度/℃	凝胶性	凝沉性	淀粉糊冷稳定性	淀粉糊黏度热稳定性
0(PS)	59.2 ^b	1486 ^a	69.2 ^d	1.564 ^a	1.008 ^a	0.073 ^a	0.682 ^a
0.3	60.4 ^a	1173 ^b	89.5 ^c	1.420 ^b	0.622 ^b	0.057 ^b	0.566 ^b
0.5	60.5 ^a	1120 ^c	93.3 ^b	1.377 ^b	0.607 ^b	0.046 ^c	0.548 ^b
0.7	60.3 ^a	1098 ^d	94.3 ^{ab}	1.400 ^b	0.578 ^b	0.024 ^d	0.547 ^b
0.9	60.6 ^a	1127 ^c	95.0 ^a	1.381 ^b	0.619 ^b	0.019 ^d	0.533 ^b

注:同列不同小写字母表示差异显著($P < 0.05$);下同。

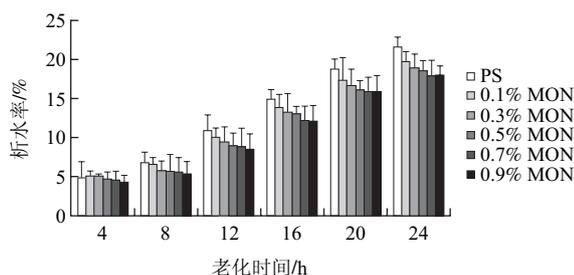


图1 MON对PS糊老化析水率的影响

Fig.1 Effect of MON on the gel syneresis after retrogradation of PS

脂肪酸^[13]、蜡质^[14]或酯质^[15]能够延缓淀粉的回生,减少淀粉凝胶中水分的析出。淀粉糊回生过程中,添加MON可能影响淀粉分子链的结构,与直链淀粉形成了不溶于水的配合物^[3],干扰了支链淀粉的结晶,抑制了水分移动和析出,延缓了回生;但过量MON(大于0.5%),以微颗粒状存在于糊化淀粉中,使得MON添加量大于0.5%时PS-MON体系凝胶老化析水率的变化不显著。

2.3 MON对PSG硬度的影响

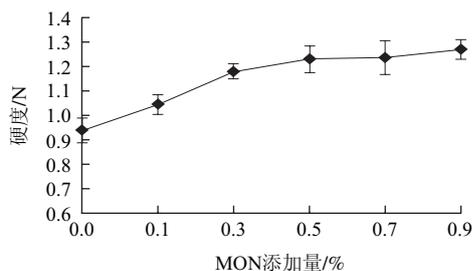


图2 MON添加量对PSG硬度的影响

Fig.2 Effect of MON on the gel hardness of PSG

由图2可知,随着MON添加量(0~0.5%)的增大,PSG-MON的硬度依次显著提高($P < 0.05$);当添加量大于0.5%,各添加水平之间对硬度的影响不显著($P > 0.05$)。

Sawa等^[16]考察了不同饱和度的脂酸甘油酯的添加量与贮藏时间对面包硬度的影响,发现随着脂酸甘油酯添加量的增加,面包硬度随之增大。MON与直链淀粉、支链淀粉之间存在着复杂的分子作用^[17],并由此导致PSG-MON体系硬度的变化。

PSG-MON体系硬度较高的另一原因可能与体系含水量有关。添加MON导致PS-MON凝胶老化析水率的下降,使得PSG-MON凝胶体系含水率的增大,而水分可能充填于凝胶分子的间隙中,水分由此密实了凝胶的组织结构,表现硬度的增大。

2.4 MON对PS的热特性影响

如表2所示,MON显著提高了PS-MON的起始温度 T_o 、峰值温度 T_p 、结束温度 T_c 以及PS-MON的焓变 ΔH 值,并降低了PS-MON的 ΔT ($P < 0.05$),这种焓变现象与Kawai等^[18]研究的脂肪酸对淀粉-脂肪酸的混合体系焓变的影响结果相似。

表2 MON对PS相变温度以及焓变的影响

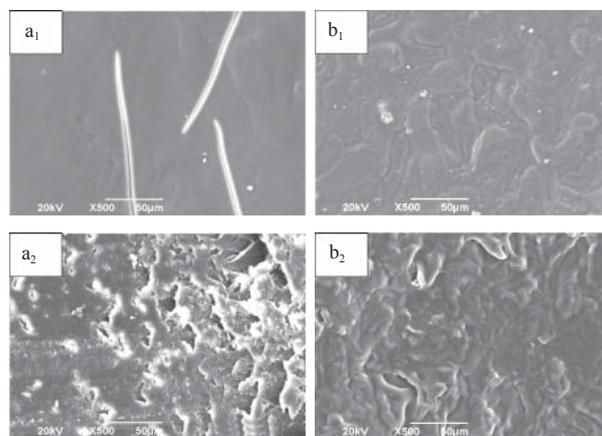
Table 2 Effect of MON on the T_o , T_p , T_c and ΔH of PS

MON添加量/%	$T_o/^\circ\text{C}$	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H/(\text{J/g})$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
0(PS)	57.62 ^b	62.56 ^b	68.70 ^b	2.86 ^b	11.08 ^a
0.5	66.21 ^a	68.91 ^a	72.43 ^a	9.97 ^a	6.22 ^b

注: $\Delta T = T_c - T_o$ 。

MON与水形成的配合物,或MON与直链淀粉相互作用形成的复合物,可附着于淀粉颗粒表面,增大淀粉晶体破裂的难度,表现为淀粉糊化过程中 T_o 、 T_p 、 T_c 和 ΔH 的提高;这与上述流变特性中起始温度和最大黏度下温度增高的结果相一致。

2.5 单甘酯对PSG微结构的影响



a. PSG; b. PSG+0.5% MON; 下脚标1、2分别表示表面和横切面。

图3 扫描电子显微镜图

Fig.3 SEM images of cross-section and surface of PSG alone or with added MON

PSG和PSG-MON的表面和横断面的扫描电镜图如图3所示。对照样表面存在裂纹(图3a₁),这与王满君^[19]的实验结果相似;而加入MON可阻止PSG表面裂纹的产生,PSG-MON表面存在较密皱褶,且有白点残留,可能是PSG-MON中存在的部分MON残留颗粒(图3b₁)。PSG内部存在较多空隙,其切割面较平整(图3a₂);而PSG-MON内部空隙较少,但横断面有凸起出现(图3b₂)。

MON与淀粉分子形成新的缔合物,加强了内部的结合力,减少了裂纹的发生。观察PSG与PSG-MON表面和横切面发现,MON增强了PSG内部结构致密性,从内部结构展现了添加MON增大凝胶体系硬度的原因。

3 结论

3.1 MON可显著提高PS的起始糊化温度,降低淀粉糊的最大黏度值;增强淀粉糊的冷稳定性和热稳定性,减弱PS-MON体系凝胶性和凝沉性;并显著降低淀粉糊老化过程的析水率。

3.2 MON可显著增大PS糊化过程的焓值,提高淀粉糊化过程的起始温度 T_0 、峰值温度 T_p 和结束温度 T_c ;并可提高淀粉凝胶内部的致密性,由此显著提高淀粉老化凝胶的硬度。

参考文献:

- [1] ALVANIA K, XIN Q, TESTER R F, et al. Physico-chemical properties of potato starches[J]. *Food Chemistry*, 2011, 125: 958-965.
- [2] 刘晓艳, 刘珊. 单甘酯的功能特性及其在面制品的应用[J]. *中国食品添加剂*, 2004(6): 111-114.
- [3] 张岩, 仇宏伟, 栾明川, 等. 单甘酯对马铃薯全粉品质的影响[J]. *莱阳农学院学报*, 2002, 19(1): 75-77.
- [4] 陈从贵, 方红美, 王武. 一种无矾葛粉和薯粉制作的粉条或粉丝: 中国, ZL200810233943.3[P]. 2011-07-27.
- [5] LEE M H, BAEK M H, CHA D S, et al. Freeze-thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums[J]. *Food Hydrocolloids*, 2002, 16: 345-352.
- [6] SVEGMARK K, HELMERSSON K, NILSSON G, et al. Comparison of potato amylopectin starches and potato starches[J]. *Carbohydrate Polymers*, 2002, 47: 331-340.
- [7] 张艳萍. 变性淀粉制造与应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 315-316.
- [8] WANG M J, CHEN C G, SUN G J, et al. Effects of curdlan on the color, syneresis, cooking qualities, and textural properties of potato starch noodles[J]. *Starch/Stärke*, 2010, 62: 429-434.
- [9] VITURAWONG Y, ACHAYUTHAKAN P, SUPHANTHARIKA M. Gelatinization and rheological properties of rice starch/xanthan mixtures: effects of molecular weight of xanthan and different salts[J]. *Food Chemistry*, 2008, 111: 106-114.
- [10] PUNCHA-ARNON S, PATHIPANAWAT W, PUTTANLEK C, et al. Effects of relative granule size and gelatinization temperature on paste and gel properties of starch blends[J]. *Food Research International*, 2008, 41: 552-561.
- [11] EXARHOPOULOS S, RAPHAELIDES S N. Morphological and structural studies of thermally treated starch-fatty acid systems[J]. *Journal of Cereal Science*, 2012, 55(2): 139-152.
- [12] SINGH N, SINGH J, KAUR L, et al. Morphological, thermal and rheological properties of starches from different botanical sources[J]. *Food Chemistry*, 2003, 81: 219-231.
- [13] KULWINDER K, NARPINDER S. Amylose-lipid complex formation during cooking of rice flour[J]. *Food Chemistry*, 2000, 71: 511-517.
- [14] CHANG S M, LIU L C. Retrogradation of rice starches studied by different scanning calorimetry and influence of sugars, NaCl and lipids[J]. *Journal of Food Science*, 1991, 56: 564-570.
- [15] D'APPOLONIA B L, MORAD M M. Bread staling[J]. *Cereal Chemistry*, 1981, 58(3): 186-190.
- [16] SAWA K, INOUE S, LYSSENKO E. Effects of purified monoglycerides on Canadian short process and sponge and dough mixing properties, bread quality and crumb firmness during storage[J]. *Food Chemistry*, 2009, 115: 884-890.
- [17] STAMPFLI L, NERSTEN B. Emulsifiers in bread making[J]. *Food Chemistry*, 1995, 52: 353-360.
- [18] KAWAI K, TAKATO S, SASAKI T, et al. Complex formation, thermal properties, and *in vitro* digestibility of gelatinized potato starches fatty acid mixtures[J]. *Food Hydrocolloids*, 2012, 27: 228-234.
- [19] 王满君. 水性胶体对葛根粉丝加工特性及品质的影响[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2010.